



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

12 **Offenlegungsschrift**
10 **DE 199 42 443 A 1**

51 Int. Cl.⁷:
C 03 C 4/10
C 03 B 19/00

21 Aktenzeichen: 199 42 443.8
22 Anmeldetag: 6. 9. 1999
43 Offenlegungstag: 9. 3. 2000

Missins pages 8-18

= vs 6376401

DE 199 42 443 A 1

30 Unionspriorität:

P 10-252183	07. 09. 1998	JP
P 11-012784	21. 01. 1999	JP
P 11-142231	21. 05. 1999	JP

71 Anmelder:

Tosoh Corp., Shinnanyo, Yamaguchi, JP; Nippon Silica Glass Co., Ltd., Yamagata, JP; Yamaguchi Nippon Silica Glass Co., Ltd., Sinnanyo, Yamaguchi, JP

74 Vertreter:

Tiedtke, Bühling, Kinne & Partner, 80336 München

72 Erfinder:

Kondo, Shinichi, Tokuyama, Yamaguchi, JP; Nakamura, Takayuki, Tokuyama, Yamaguchi, JP; Fukuda, Kazuhiko, Shinnanyo, Yamaguchi, JP; Kamisugi, Naoyoshi, Tokuyama, Yamaguchi, JP; Kuzuu, Nobu, Fukui, JP; Ihara, Yoshinao, Shinnanyo, Yamaguchi, JP; Wakamatsu, Hidetoshi, Yamaguchi, JP

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

54 Für ultraviolette Strahlen durchlässiges, optisches Glasmaterial und Verfahren zu seiner Herstellung

57 Ein synthetisches Siliziumdioxidglas mit hoher Durchlässigkeit für Vakuum-UV-Strahlen, beispielsweise Strahlen eines F₂-Excimerlasers mit einer Wellenlänge von 157 nm, hoher Gleichmäßigkeit und hoher Haltbarkeit und verwendbar für optische Glasmaterialien, die für ultraviolette Strahlen durchlässig sind, wird hergestellt aus einer hochreinen Siliziumverbindung, beispielsweise Siliziumtetrachlorid durch Wärmebehandlung eines akkumulierten porösen Siliziumdioxidmaterials bei einer Temperatur, die nicht ausreicht, das poröse Siliziumdioxidmaterial in ein transparentes Siliziumdioxidglas umzuwandeln, in einer inerten Gasatmosphäre während eines für die Kondensierung und Entfernung der OH-Gruppen aus dem Glas ausreichenden Zeitraums, wobei das Glas im wesentlichen keinen Gehalt an Verunreinigungen außer den OH-Gruppen aufweist, und der Unterschied zwischen der höchsten und geringsten fiktiven Temperatur 50°C oder weniger beträgt und die Durchlässigkeit von ultravioletten Strahlen mit 157 nm über eine optische Wegstrecke von 10 mm 60% oder mehr beträgt und das Glas weist optimal einen OH-Gruppengehalt von 1 bis 70 ppm, einen Chlorgehalt von weniger als 1 ppm, einen Gesamtgehalt an metallischen Verunreinigungen von 50 ppm oder weniger, einen Gehalt jeder einzelnen metallischen Verunreinigung von weniger als 10 ppm und eine Durchlässigkeit für ultraviolette Strahlen bei einer Wellenlänge von 172 bis 200 nm von 40% oder mehr auf, selbst nach Bestrahlung des Glases mit ...

DE 199 42 443 A 1

Die Erfindung bezieht sich auf ein für ultraviolette Strahlen durchlässiges optisches Glasmaterial, das aufweist, ein transparentes Siliziumdioxidglas und verwendbar ist für Lithographie, optische CVD und optische Reinigung unter Verwendung einer Strahlenquelle für ultraviolette Strahlen in einem Wellenlängenbereich von etwa 160 bis 300 nm und auf ein Verfahren zur Herstellung des Glases. Insbesondere bezieht sich die Erfindung auf ein für ultraviolette Strahlen durchlässiges optisches Glasmaterial, das ein transparentes Siliziumdioxidglas aufweist, das für Linsen, Fotomasken, für Super-LSI, Prismen, Fenstermaterialien und Lampenmaterialien verwendbar ist und eine hohe Durchlässigkeit für Strahlung aus Excimerlasern und Excimerlampen im Bandbereich von Vakuum-UV-Strahlen und den ultravioletten Strahlungsbereich besitzen muß und insbesondere auf ein transparentes Siliziumdioxidglas, das für F_2 -Excimerlaserstrahlen mit einer Wellenlänge von 157 nm verwendbar ist sowie auf ein Verfahren zu dessen Herstellung.

Herkömmliche Siliziumdioxidgläser mit bestimmten vorteilhaften Eigenschaften und bestimmten nachteiligen Eigenschaften werden je nach Bestimmungszweck unter Berücksichtigung der vorstehenden Eigenschaften verwendet. Beispielsweise wird für optische Materialien für KrF-Laserstrahlen mit einer Wellenlänge von 248 nm oder ArF-Excimerlaserstrahlen mit einer Wellenlänge von 193 nm gewöhnlicherweise ein hochreines synthetisches Siliziumdioxidglas mit einem beträchtlich hohen Gehalt an OH-Gruppen oder ein wasserstoffbehandeltes Glas verwendet, wie es in der japanischen ungeprüften Patentoffenlegungsschrift Nr. 4-97922 offenbart ist. Bei dieser Art an synthetischem Siliziumdioxidglas ist die Beständigkeit des Glases gegenüber Laserstrahlen durch Erhöhung des Gehalts an SiOH-Gruppen erhöht, wodurch die Glasnetzwerkstruktur weich wird. Zur Vermeidung von Defekten aufgrund der Bildung von vorläufigen schadhafte Strukturen und Auflösern von gedehnten Si-O-Si-Bindungen muß die Anzahl der gedehnten Bindungen gering gehalten werden. So sollte in dem vorstehend erwähnten Siliziumdioxidglas zur Verringerung des Gehalts an gedehnten Bindungen, die Dehnung der Gerüststruktur von SiO_2 verringert werden, wodurch die Bildung von schadhafte Strukturen vermieden wird. Dies kann durch Erhöhung des Gehalts an SiOH-Gruppen geschehen. Gemäß dem Stand der Technik wurde das Glas für ArF-Excimerlaserstrahlen unter Vermeidung der Bildung der vorstehend erwähnten instabilen Moleküle hergestellt und in der Praxis verwendet. Es ist jedoch bekannt, daß die Durchlässigkeit von Siliziumdioxidglas gegenüber Vakuum-UV-Strahlen mit Abnahme des Gehalts an OH-Gruppen in dem Siliziumdioxidglas erhöht ist und bei Verwendung des Glases für Vakuum-UV-Strahlen, die nachstehend als VUV bezeichnet werden, und eine relativ geringe Wellenlänge aufweisen, behindert die Lichtabsorption des Glases aufgrund der OH-Gruppen die Transmission der vorstehend erwähnten ultravioletten Strahlen durch das Glas und folglich ist das Siliziumdioxidglas mit einem hohen Gehalt an OH-Gruppen nicht geeignet für optisches Material für Xe_2^{+} -Excimerlampenstrahlen mit einer Wellenlänge von 172 nm und F_2 -Excimerlaserstrahlen mit einer Wellenlänge von 157 nm. Gemäß einem bevorzugten Verfahren, das sich von dem vorstehend erwähnten Verfahren der Erhöhung des OH-Gruppengehalts zur Vermeidung des Auflöserns der Gerüststrukturen unterscheidet, wird das Siliziumdioxidglas einer Wasserstoffbehandlung unterzogen, wodurch Wasserstoff in dem Siliziumdioxidglas gelöst wird. Dieses Verfahren wird als vorteilhaft betrachtet.

Dieses Verfahren weist jedoch verschiedene Probleme auf. Das entstehende Siliziumdioxidglas besitzt nämlich einen Nachteil durch seine geringe Haltbarkeit nach Freisetzung von Wasserstoff (H_2). Da Wasserstoff auch mit der Gerüststruktur des Siliziumdioxidglases unter Herstellung von $=Si-H$ -Gruppen und $=Si-OH$ -Gruppen reagiert, wenn das Siliziumdioxidglas während eines langen Zeitraums verwendet wird, ist die Haltbarkeit des Glases beträchtlich verringert. Wenn das Siliziumdioxidglas als Rohrmaterial für eine Lampe verwendet wird, werden Wasserstoff H_2 und Wasser H_2O aus dem Glas in das Rohr freigesetzt und verursachen schadhafte Strukturen in dem Siliziumdioxidglas. Daher nimmt die Lichtdurchlässigkeit des Glases und die Lichtintensität der Lampe ab.

Es wurde ein weiteres Verfahren vorgeschlagen, bei dem ein Siliziumdioxidglas mit Fluor dotiert ist und ein optisches Siliziumdioxidglasmaterial für VUV bereitstellt. Wenn das Siliziumdioxidglas mit Fluor in ausreichend großer Menge dotiert ist, weist das entstehende dotierte Glas nicht nur eine erhöhte Beständigkeit gegenüber ultravioletten Strahlen auf, ähnlich der von Siliziumdioxidglas, das eine große Menge von OH-Gruppen enthält, sondern es zeigt auch keine Verschiebung des Absorptionsendes bei der Durchlässigkeit von Vakuum-UV-Strahlen aufgrund der OH-Gruppen auf einer Seite längerer Wellenlänge und somit kann ein Siliziumdioxidglasmaterial mit herausragender Transmissionseigenschaft gegenüber Vakuum-UV-Strahlen erhalten werden. Zur Verleihung einer ausreichenden hohen Beständigkeit gegenüber Excimerlaserstrahlen mit dem vorstehend erwähnten Verfahren muß das Glas mit Fluor in eine Menge von einigen hundert ppm oder mehr dotiert werden. Da das dotierte Fluor eine Reduktion des Brechungsindex des Siliziumdioxidglases verursacht, tritt eine Verteilung des Brechungsindex auf und es werden Schlieren erzeugt.

Eine optische Ungleichmäßigkeit wie Schlieren kann durch eine Wärmebehandlung oder Schmelzziehen oder Expansion nicht entfernt werden. Wenn das fluordotierte Siliziumdioxidglas wärmebehandelt wird, zeigt das entstehende Siliziumdioxidglas auch Absorptionsbanden bei 7.6 eV und 5.0 eV. Wenn das fluordotierte Glas beispielsweise als optisches Material für Excimer-Laserstrahlen verwendet wird, wird ein Teil des dotierten Fluors aufgrund der Bestrahlung mit den Laserstrahlen aus dem Glas freigesetzt und wird auf der Oberfläche des Glases als F_2 mit hoher Ätzeigenschaft emittiert, und die optische Vorrichtung wird durch das emittierte Fluor beeinträchtigt. Aus den vorstehend erwähnten Gründen, ist das fluordotierte Siliziumdioxidglas für ein optisches Material, das für Vakuum-UV-Strahlen durchlässig ist, wie eine gestufte Projektionslinse mit großer Öffnung nicht geeignet und muß eine hohe Gleichmäßigkeit aufweisen.

Wenn der Gehalt der OH-Gruppen in dem Siliziumdioxidglas reduziert ist, fällt daher die Durchlässigkeit des Glases gegenüber Vakuum-UV-Strahlen im Verlauf der Bestrahlungszeit durch ultraviolette Strahlen beträchtlich ab, obwohl die Durchlässigkeit gegenüber Vakuum-UV-Strahlen in dem entstehenden Glas erhöht ist. Wenn die Durchlässigkeit, wie vorstehend erwähnt, mit der Bestrahlungszeit abfällt, muß nicht nur der Absolutwert der verringerten Durchlässigkeit, sondern auch die Stabilität der Durchlässigkeit des Glases gegenüber ultravioletten Strahlen berücksichtigt werden. Wenn das Siliziumdioxidglas beispielsweise als Fenstermaterial oder als Sammellinse für Licht-CVD unter Verwendung einer Excimerlampe mit einer Wellenlänge von 172 nm und für die Trockenreinigung mit ultravioletten Strahlen verwendet wird, und ultraviolette Strahlen, insbesondere VUV-Strahlen mit einer Wellenlänge von weniger als 200 nm kontinuierlich während eines langen Zeitraums auf das Glas gestrahlt werden, werden üblicherweise Fehlstellen bzw. Schadstel-

len allmählich in dem Glas erzeugt, und die Durchlässigkeit des Glases gegenüber ultravioletten Strahlen fällt proportional zur Bestrahlungszeit ab.

Im Hinblick auf die vorstehend erwähnten Phänomene enthält ein synthetisches Siliziumdioxidglas mit geringem OH-Gruppengehalt keine Fehlstrukturen, die ultraviolette Strahlen absorbieren und keine vorläufigen Strukturen der Fehlstrukturen und zeigt eine hohe Beständigkeit gegenüber der Erzeugung von Fehlstrukturen und vorläufigen Fehlstrukturen, selbst wenn das Glas kontinuierlich einer Wärmebehandlung oder einer Bestrahlung mit VUV-Strahlen während eines langen Zeitraumes ausgesetzt ist und wird als Glas angesehen, das eine herausragende Durchlässigkeit für ultraviolette Strahlen aufweist. Ein für ultraviolette Strahlen durchlässiges optisches Glasmaterial, das den vorstehend erwähnten Typ des synthetischen Siliziumdioxidglases aufweist, ist jedoch in der Praxis bisher nicht bereitgestellt worden.

Es ist daher die Aufgabe der Erfindung, ein für ultraviolette Strahlen durchlässiges optisches Glasmaterial bereitzustellen, das ein synthetische Siliziumdioxidglas aufweist, welches eine hohe Durchlässigkeit für ultraviolette Strahlen, insbesondere bei einer Wellenlänge von 157 nm, welche eine Laserwellenlänge für F₂-Excimerlaser ist, aufweist und das Glas ist eine optische stabile Substanz ohne Änderung der Zusammensetzung und der Lichtdurchlässigkeit und zeigt keine erhöhte Lichtabsorption oder verringerte Gleichmäßigkeit, selbst nachdem das Glas während eines langen Zeitraums kontinuierlich einer Wärmebehandlung bei hoher Temperatur oder der Bestrahlung mit VUV-Strahlen unterzogen wurde. Ferner ist es Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung des für ultraviolette Strahlen durchlässigen optischen Glasmaterials bereitzustellen.

Diese Aufgabe kann gelöst werden durch das erfindungsgemäße optische Glasmaterial, das für ultraviolette Strahlen durchlässig ist und durch das Verfahren zu dessen Herstellung.

Das für ultraviolette Strahlen durchlässige optische Glasmaterial der Erfindung umfaßt ein synthetisches Siliziumdioxidglas, hergestellt aus einer Siliziumverbindung mit einem hohen Reinheitsgrad durch ein Rußverfahren, wobei die Siliziumverbindung flammenhydrolysiert wird, der entstehende Ruß unter Bildung eines porösen Siliziumdioxid-Vorformkörpers akkumuliert wird und der poröse Siliziumdioxid-Vorformkörper durch Erhitzen in ein transparentes Glas übergeführt wird, das im wesentlichen keine Verunreinigung außer den Hydroxylgruppen enthält und einen Unterschied zwischen der höchsten und geringsten fiktiven Temperatur des Glases von 50°C oder weniger und eine Durchlässigkeit für ultraviolette Strahlen bei einer Wellenlänge von 157 nm über eine optische Wegstrecke mit einer Länge von 10 mm von 60% oder mehr aufweist.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung des für ultraviolette Strahlen durchlässigen optischen Glasmaterials, wie es vorstehend definiert ist, umfaßt eine erste Wärmebehandlung eines porösen Siliziumdioxid-Vorformkörpers, hergestellt durch das Rußverfahren bei einer Temperatur, bei der der poröse Siliziumdioxid-Vorformkörper nicht transparent wird; und eine zweite Wärmebehandlung des der ersten Wärmebehandlung unterzogenen porösen Siliziumdioxid-Vorformkörpers bei einer Temperatur, die über der ersten Wärmebehandlungstemperatur liegt und durch die der der ersten Wärmebehandlung unterzogene poröse Siliziumdioxid-Vorformkörper transparent wird.

Fig. 1 ist ein Graph, der die Änderungen der Durchlässigkeit von Glasproben M bis R gegenüber Excimerstrahlen in Abhängigkeit der Änderung der Bestrahlungszeit mit einem Excimerstrahl durch eine Excimerlampe zeigt, und

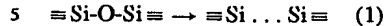
Fig. 2 ist ein Graph, der die Änderungen der Durchlässigkeit von Glasproben M bis R gegenüber ArF-Excimerlaserstrahlen in Abhängigkeit der Anzahl von Impulsen des ArF-Excimerlaserstrahls zeigt.

Die Erfinder haben verschiedene Verfahren zur Herstellung von für ultraviolette Strahlen durchlässigen optischen Glasmaterialien mit hoher Stabilität in praktischer Verwendung intensiv untersucht. Folglich wurde erfindungsgemäß gefunden, daß bei einem Verfahren zur Herstellung eines synthetischen Siliziumdioxidglases durch Hydrolyse von Siliziumtetrachlorid in einer Sauerstoff-/Wasserstoff-Flamme zur Herstellung eines porösen Siliziumdioxid-Vorformmaterials (Ruß) durch Wärmebehandlung des Rußes bei einer relativ geringen Temperatur von 1100 bis 1450°C und dann durch Sintern des wärmebehandelnden Rußes bei einer hohen Temperatur zur Umwandlung des Rußes in ein Glas, welches Verfahren nachstehend als Rußverfahren bezeichnet wird, das entstehende Siliziumdioxidglas eine verringerte Verteilung der fiktiven Temperatur, die nachstehend als TF bezeichnet wird, wobei die Verteilung der fiktiven Temperatur als ΔT_F bezeichnet wird, wenn der Ruß, nämlich ein poröses Siliziumdioxid-Vorformmaterial, vor Sintern und Transparentmachung des wärmebehandelten Rußes ausreichend lange verdichtet wird, und anschließend allmählich transparent gemacht wird. Folglich wird ein stabiles, für ultraviolette Strahlen durchlässiges optisches Glasmaterial mit hoher Durchlässigkeit für ultraviolette Strahlen bei einer Wellenlänge von 157 nm erhalten. Mit dem vorstehend erwähnten Verfahren kann ein für ultraviolette Strahlen durchlässiges optisches Glasmaterial erhalten werden, das ein synthetisches Siliziumdioxidglas aufweist, welches einen Wert für ΔT_F von 50°C oder weniger, ein OH-Gruppengehalt von 30 bis 40 ppm, einen Chlorgehalt von 1 ppm oder weniger, einen Gesamtgehalt von metallischen Verunreinigungen, beispielsweise Alkalimetallen, Erdalkalimetallen, Übergangsmetallen und anderen von 50 ppb oder weniger, einen Gehalt jeder einzelnen metallischen Verunreinigungen von weniger als 10 ppb und eine Durchlässigkeit für ultraviolette Strahlen bei einer Wellenlänge von 157 nm über eine optische Wegstrecke mit einer Länge von 10 mm von 50% oder mehr besitzt.

In dem vorstehend erwähnten Herstellungsverfahren kann ein synthetisches Siliziumdioxidglas mit einer Durchlässigkeit gegenüber ultraviolette Strahlen bei einer Wellenlänge von 157 nm über eine optische Wegstrecke mit einer Länge von 10 mm von 60% oder mehr erhalten werden durch Steuerung, insbesondere der Wärmebehandlungsbedingungen.

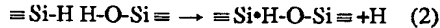
Wenn das synthetische Siliziumdioxidglas als optisches Glasmaterial für ultraviolette Strahlen verwendet wird, darf das Siliziumdioxidglas keine erhöhte Absorption von ultraviolette Strahlen aufweisen, selbst nachdem es langfristig mit ultraviolette Strahlen bestrahlt wurde. Es ist bekannt, daß die in dem Siliziumdioxidglas durch die Bestrahlung mit ultravioletten Strahlen erzeugte (= Si•)-Struktur, die als E'-Zentrum bezeichnet wird, eine Absorptionsbande mit einem Absorptionspeak bei einer Wellenlänge von 215 nm in dem Siliziumdioxidglas erzeugt. Ferner ist es bekannt, daß die Sauerstoff-Lochstruktur (= Si ... Si =) mit einem Absorptionspeak bei einer Wellenlänge von 245 nm und einem Wasserstoffbezogenen E'-Zentrum, das als Eß'-Zentrum bezeichnet wird, einen Absorptionspeak bei einer Wellenlänge von 230 nm besitzt und Absorptionsbanden in dem Siliziumdioxidglas erzeugt. Wenn vorläufige Strukturen der vorstehend erwähnten Fehlstrukturen in einem Material zur Herstellung von optischen Materialien vorhanden sind und das Material einer UV-Strahlung ausgesetzt ist, werden die UV-Absorptionsbanden in dem Material erzeugt.

Als weitere Ursache für die Erzeugung der UV-Absorptionsbanden ist eine Fehlstruktur, gebildet durch Bruch der gedehnten Si-O-Si-Bindungen bekannt. Wenn die gedehnten ($\equiv \text{Si-O-Si} \equiv$)-Strukturen in dem Siliziumdioxidglas vorhanden sind, werden die Strukturen, wie nachstehend gezeigt, gebrochen



und Fehlstrukturen werden in dem Siliziumdioxidglas gebildet. In diesem Fall werden ($\equiv \text{Si-O} \bullet$)-Strukturen zusammen mit den E'-Zentren in dem Siliziumdioxidglas erzeugt und werden als nicht bindungsfähige Sauerstofflochzentren (NBOHC) bezeichnet. Die ($\equiv \text{Si-O} \bullet$)-Struktur verursacht die Absorptionsbande im sichtbaren und ultravioletten Strahlungsbereich mit Absorptionspeaks bei Wellenlängen von 625 nm und 260 nm.

10 Erfindungsgemäß wird angenommen, daß die UV-Absorptionsbanden durch vorläufige Fehlstrukturen ($\equiv \text{Si-H}$) und ($\text{H-O-Si} \equiv$) erzeugt werden. Es wird angenommen, daß die vorläufigen Fehlstrukturen durch Reaktion der gedehnten Si-O-Si-Bindungen mit Wasserstoffgas während der Synthese des Siliziumdioxidglases gebildet werden. Wenn die vorläufigen Fehlstrukturen mit ultraviolette Strahlen bestrahlt werden, werden die E'-Zentren durch die folgende Reaktion gebildet:



Zur Vermeidung der Erzeugung der erwähnten vorläufigen Fehlstrukturen und der Erzeugung der Fehlstrukturen aufgrund Bruchs der gedehnten Si-O-Si-Bindungen sollte der Gehalt der gedehnten Si-O-Si-Bindungen verringert werden. Aus diesem Grund zeigt sich erfindungsgemäß, daß die Dehnung in der Gerüststruktur von SiO_2 durch Erhöhung des Gehalts an Si-OH-Strukturen reduziert werden kann und so die Erzeugung der Defekte bzw. Fehlstrukturen vermieden werden kann.

25 Die Hydroxylgruppen (OH) zeigen eine Absorption in einer bestimmten Bande der Vakuum-UV-Strahlen und so wird bei Einführen einer großen Menge der Hydroxylgruppen in das Siliziumdioxidglas zur Reduzierung der Dehnung eine reduzierte Durchlässigkeit des entstehenden Siliziumdioxidglases gegenüber Vakuum-UV-Strahlen durch die eingeführten Hydroxylgruppen verursacht.

Dementsprechend wurden erfindungsgemäß synthetische Siliziumdioxidgläser untersucht, die durch verschiedene Verfahren hergestellt wurden, um festzustellen, welche Art von synthetischem Siliziumdioxidglas eine hohe Durchlässigkeit gegenüber ultraviolette Strahlen, insbesondere F_2 -Excimerlaserstrahlen bei einer Wellenlänge von 157 nm, eine hohe Beständigkeit gegenüber Abbau, eine hohe Beständigkeit gegenüber Strukturänderung aufgrund der Wärmebehandlung bei einer hohen Temperatur und hohe Haltbarkeit bei Verwendung als optisches Glasmaterial für Lampen aufweist. Das Ergebnis der Untersuchung ist folgendes.

35 (1) Die Durchlässigkeitseigenschaft des synthetischen Siliziumdioxidglases gegenüber Vakuum-UV-Strahlen (OH-Gruppengehalt 80 ppm), hergestellt mit einem Verfahren (einem Rußverfahren), in dem eine Hydrolyse von Siliziumtetrachlorid in einer Sauerstoff-/Wasserstoff-Flamme bei einer relativ geringen Temperatur durchgeführt wird, um ein poröses Material herzustellen, das eine Vielzahl von feinen Siliziumdioxidteilchen aufweist; das poröse Siliziumdioxidmaterial bei einer hohen Temperatur gesintert wird, um das poröse Material in ein Glas überzuführen, ist vorteilhaft gegenüber der Durchlässigkeitseigenschaft eines herkömmlichen synthetischen Siliziumdioxidglases (OH-Gruppengehalt: 1200 ppm,) hergestellt durch ein direktes Verfahren, bei dem ein Hydrolyse-Produkt von Siliziumtetrachlorid einer Sauerstoff-/Wasserstoff-Flamme direkt unter Bildung eines synthetischen Siliziumdioxidglases akkumuliert wird.

40 (2) Wenn das mit dem Rußverfahren hergestellte synthetische Siliziumdioxidglas unter Verwendung von Chlor (einschließlich eines chlorhaltigen Mischgases) dehydriert wird, zeigt das entstehende Glas mit einem OH-Gruppengehalt von 1 ppm oder weniger zwangsläufig eine geringere Durchlässigkeitseigenschaft gegenüber Vakuum-UV-Strahlen, als ein mit einem direkten Verfahren hergestelltes synthetisches Siliziumdioxidglas, das einen OH-Gruppengehalt von 1200 ppm aufweist.

45 (3) Die Durchlässigkeitseigenschaft gegenüber Vakuum-UV-Strahlen eines synthetischen Siliziumdioxidglases, das mit dem Rußverfahren hergestellt wurde und mit einer Dehydratisierungsbehandlung mit einem reduzierenden Gas ohne Anwenden der Chlorbehandlung unterzogen wurde und einen OH-Gruppengehalt von 10 ppm oder weniger besitzt, ist geringer als die eines synthetischen Siliziumdioxidglases, das mit dem Rußverfahren hergestellt wurde, aber nicht der Dehydratisierungsbehandlung unterzogen wurde und einen OH-Gruppengehalt von 80 ppm aufweist.

50 Aus den vorstehend erwähnten Forschungsergebnissen wurde die folgende Schlußfolgerung gezogen. Zunächst gibt es einen großen Unterschied des OH-Gruppengehalts zwischen dem synthetischen Siliziumdioxidglas, hergestellt mit dem Rußverfahren und dem, hergestellt mit dem direkten Verfahren. Da es bekannt ist, daß die OH-Gruppen eine Absorption in einem ultravioletten Strahlungsbereich besitzen, wird angenommen, daß der Unterschied des OH-Gruppengehalts direkt einen Unterschied in der Durchlässigkeitseigenschaft gegenüber Vakuum-UV-Strahlen zwischen dem Siliziumdioxidglas, hergestellt mit dem Rußverfahren, und dem, hergestellt mit dem direkten Verfahren, verursacht.

55 Der Grund für den Unterschied, der bei der Herstellung des Siliziumdioxidglases mit dem Rußverfahren auftrat, wird wie folgt angenommen. Die porösen Siliziumdioxidglasmaterialien, hergestellt mit dem Rußverfahren, besitzen einen geringeren, prozentualen Wassergehalt. Nach Anwendung einer Sinterbehandlung auf das poröse Siliziumdioxidglasmaterial besitzen die entstehenden Siliziumdioxidgläser jedoch einen sehr geringen Gehalt an Wasser (OH-Gruppen) in der Größenordnung von ppm. Der Grund für die Reduktion des Wassergehalts wird wie folgt angenommen. Während des Sinterverfahrens des Siliziumdioxidglases sind die auf den Oberflächen der feinen Glasteilchen befindlichen OH-Gruppen miteinander verknüpft und die Verknüpfungsprodukte werden in Form von Wasser von den Oberflächen des Glasteil-

chens entfernt. Wenn in dem Sinterverfahren ein Gas mit einem Dehydratisierungseffekt in der Sinteratmosphäre vorhanden ist, werden die auf den Oberflächen der Glasteilchen vorhandenen OH-Gruppen gegebenenfalls ersetzt oder entfernt und so wird der Gehalt an OH-Gruppen innerhalb eines kurzen Zeitraums schnell reduziert.

Es wird jedoch angenommen, daß der Ersatz oder die Entfernung der OH-Gruppen in dem Siliziumdioxidglas Strukturfehlstellen oder Vorläufer der Fehlstellen verursacht, die in der Glasstruktur erzeugt werden und gleichzeitig werden die Si-O-Si-Bindungen, aus denen das Glasgerüst gebildet wird, gedehnt. Wenn die Si-O-Si-Bindungen gedehnt werden, werden die vorstehend erwähnten Fehlstellen (Defekte) erzeugt und folglich ist die Durchlässigkeitseigenschaft gegenüber VUV-Strahlen des Siliziumdioxidglases verschlechtert. Die Dehnung der Bindungen wird dargestellt durch T_F und der Unterschied der Bindungsdehnung wird dargestellt durch ΔT_F . ΔT_F stellt einen Unterschied dar zwischen dem höchsten T_F -Wert und dem niedrigsten T_F -Wert des Siliziumdioxidglases. T_F ist ein Indikator, der die Struktur des Glases anzeigt, nämlich einen Bindungswinkel der Si-O-Si-Bindungen und ist in Abhängigkeit von der Wärmeentwicklung (Wärmeveränderung) des Siliziumdioxidglases sehr variabel. Der Unterschied von T_F ist abgeleitet aus dem Unterschied der SiO_2 -Struktur, aus der das Siliziumdioxidglas gebildet ist, nämlich dem Unterschied des Bindungswinkels eines regulären Tetraeders, gebildet aus SiO_2 . Das Phänomen der großen Verteilung von T_F zeigt, daß die Verteilung des Bindungswinkels groß ist und daß die Dehnung der Bindungen groß ist. Je größer ΔT_F ist, um so größer ist der Gehalt der Bindungen mit einer geringen Stabilität und um so geringer die Stabilität der Si-O-Si-Bindungen ist, um so größer ist die Bindungsdehnung der Si-O-Si-Bindungen und um so größer ist der Gehalt der vorläufigen Fehlstellen. Indem der Wert für ΔT_F klein eingestellt wird, kann die Bindungsdehnung ausgeschlossen werden und die Erzeugung der vorläufigen Fehlstellen kann eingeschränkt werden und die Durchlässigkeitseigenschaft des Siliziumdioxidglases gegenüber VUV kann erhöht werden.

Zur Reduzierung von ΔT_F ist es nötig, das poröse Siliziumdioxidglasmaterial der Vorform während eines für die allmähliche Sinterung des Glasmaterials der Vorform ausreichenden Zeitraums mit Wärme zu behandeln. Das entstehende Siliziumdioxidglas mit einem geringen ΔT_F -Wert besitzt eine sehr geringe Bindungsdehnung. In dieser allmählichen Sinterung tritt der schnelle Ersatz und die Entfernung der OH-Gruppen nicht auf. Die Dehydratisierung wird lediglich durch die Kondensation der verknüpften OH-Gruppen miteinander und durch die lang dauernde Dehydratisierungskondensation bewirkt. Das entstehende Siliziumdioxidglas besitzt einen sehr geringen OH-Gruppengehalt. Das entstehende Siliziumdioxidglas besitzt auch eine herausragende Durchlässigkeitseigenschaft gegenüber VUV, beinhaltet einen geringen Gehalt an Fehlstrukturen und vorläufigen Fehlstrukturen und besitzt hohe Stabilität.

Die Durchlässigkeitseigenschaft gegenüber VUV und die Stabilität des Siliziumdioxidglases werden durch Chlor (Cl) und Metallverunreinigungen, die in diesem enthalten sind, zusätzlich zu dem OH-Gruppengehalt und der Bindungsdehnung, nämlich ΔT_F beeinträchtigt.

Wenn Chlor enthalten ist, verursacht das entstehende SiCl vorläufige Fehlstellen in dem Glas und die Erzeugung von E'-Zentren. Da SiCl eine Absorption im Wellenlängenbereich der Vakuum-UV-Strahlen besitzt, sollte der Gehalt an SiCl in dem Siliziumdioxidglas so gering wie möglich sein. Vorzugsweise beträgt der Cl-Gehalt 1 ppm oder weniger.

Die Metallverunreinigungen verursachen eine Absorptionsbande in dem VUV-Wellenlängenbereich und die Erzeugung von E'-Zentren und anderen Strukturfehlstellen, die in diesem Fall begünstigt sind. Daher sollte der Gehalt der Metallverunreinigungen so gering wie möglich sein. Insbesondere ist der Gesamtgehalt der Metallverunreinigungen vorzugsweise auf 50 ppb oder weniger und der Gehalt jeder einzelnen Metallverunreinigung vorzugsweise auf weniger als 10 ppb begrenzt.

Ein stabiles optisches Material zeigt vorzugsweise einen hohen absoluten Wert der Durchlässigkeit und eine geringe Änderung der Durchlässigkeit im Zeitverlauf. Tatsächlich kann eine gewisse Reduktion der Durchlässigkeit jedoch unvermeidbar sein. Selbst in diesem Fall kann das Material als stabiles optisches Material verwendet werden, wenn keine zeitabhängige Durchlässigkeitsänderung auftritt. Wenn eine Bestrahlung mit ultravioletten Strahlen während eines langen Zeitraums durchgeführt wird, und wenn eine Reduktion der Durchlässigkeit im anfänglichen Stadium der Bestrahlung auftritt und die Reduktion der Durchlässigkeit in einem weiteren Stadium der Bestrahlung aufhört, so daß die Durchlässigkeit des optischen Materials stabilisiert werden kann, sollte das optische Material einer Bestrahlung mit ultravioletten Strahlen vor Bearbeitung in ein optisches Teil unterworfen werden und ist dann praktisch zu verwenden.

In dem Rußverfahren werden vorläufige Fehlstellen bzw. Defekte in dem Glas erzeugt, wenn der poröse Vorformkörper in ein Glas durch Schmelzbinden der Rußoberflächen übergeführt wird. Die vorläufigen Defekte sind in den Rußoberflächen lokal verteilt und so ist die Anzahl der in dem Glas erzeugten Defekte begrenzt.

So ist in dem mit dem Rußverfahren hergestellten Siliziumdioxidglas die Menge der durch die Bestrahlung mit ultravioletten Strahlen erzeugten Defekte begrenzt. Daher werden keine neuen Fehlstellen bzw. Defekte erzeugt, nachdem das Siliziumdioxidglas der Bestrahlung mit ultravioletten Strahlen während eines für die Sättigung der Erzeugung der Fehlstellen ausreichend langen Zeitraum bestrahlt wurde. Nach der Bestrahlung mit ultravioletten Strahlen besitzt das entstehende Siliziumdioxidglas eine konstante Durchlässigkeit gegenüber ultravioletten Strahlen und zeigt keine Änderung der Durchlässigkeit mit der Zeit. In diesem Fall liegt die Wellenlänge der Vakuum-UV-Strahlen vorzugsweise im Bereich von 165 bis 300 nm, insbesondere bevorzugt von 170 bis 250 nm. Wenn die Wellenlänge über 300 nm liegt, ist die für die Stabilisierung des Siliziumdioxidglases nötige Bestrahlungszeit mit ultraviolette Strahlen für die Praxis zu lang. Wenn die Wellenlänge unter 165 nm liegt, können neue Fehlstellen in dem entstehenden Siliziumdioxidglas selbst nach der Bestrahlung erzeugt werden. Vorzugsweise wird das Siliziumdioxidglas direkt der Bestrahlung mit ultravioletten Strahlen der gleichen Wellenlänge unterzogen, wie diejenige, bei der das Siliziumdioxidglas verwendet wird. Die Bestrahlung mit ultravioletten Strahlen kann jedoch auch in zweckmäßiger Weise unter Berücksichtigung des Behandlungsdurchsatzes und der Kosten der Lichtquelle durchgeführt werden.

Als praktische Bestrahlungsquelle für die Durchlässigkeitsstabilisierung, können beispielsweise KrF- und ArF-Excimerlaser und eine Xe_2 -Excimerlampe und eine Quecksilberlampe verwendet werden.

Die Erfindung wird nachstehend weiter erläutert.

Das Material zur Herstellung des Glases kann gewählt werden aus verdampfbaren Silizium-Verbindungen mit hohem Reinheitsgrad. Aus dem Silizium-Verbindungen kann das Siliziumdioxidglas mit den folgenden Schritten hergestellt

werden.

(1) Eine glasbildende Silizium-Verbindung wird einer Flammenhydrolyse unterworfen und die entstehenden feinen Siliziumdioxidteilchen, nämlich Ruß, werden auf einem Startmaterial unter Ausbildung eines porösen Siliziumdioxid-Vorformkörpers akkumuliert.

(2) Der poröse Siliziumdioxid-Vorformkörper wird bei einer Temperatur gleich oder geringer als die Temperatur, bei der der poröse Siliziumdioxid-Vorformkörper transparent wird, in einer zweckmäßigen Gasatmosphäre erhitzt und bei den vorstehend erwähnten Bedingungen während eines bestimmten Zeitraums gehalten.

(3) Der poröse Siliziumdioxid-Vorformkörper, der in dem vorstehend erwähnten Schritt wärmebehandelt wurde, wird unter Bildung eines Siliziumdioxidglases in ein transparentes Glas übergeführt.

In Schritt (2) kann ΔT_F und der OH-Gruppengehalt des entstehenden Siliziumdioxidglases wie gewünscht eingestellt werden durch zweckmäßige Steuerung der Wärmebehandlungstemperatur und der Wärmebehandlungszeit und/oder der Wärmebehandlungsatmosphäre. Zur Steuerung ist ein Verfahren bekannt, bei dem die Wärmebehandlung in einer Stickstoffatmosphäre während eines sehr langen Zeitraums durchgeführt wird und es ist ein Verfahren bekannt, bei dem die Wärmebehandlung in einem relativ kurzen Zeitraum in einem Mischgas aus CO und N₂ in einem bestimmten Mischverhältnis oder in einem Mischgas aus H₂ und N₂ in einem bestimmten Mischverhältnis durchgeführt wird. Das Wärmebehandlungsverfahren unter Verwendung der CO-Gas enthaltenden Atmosphäre ist hinsichtlich des Wärmebehandlungseffekts vorteilhaft und das Wärmebehandlungsverfahren unter Verwendung der Stickstoffgasatmosphäre ist hinsichtlich der leichten Handhabbarkeit des Wärmebehandlungsgases vorteilhaft. Die Wärmebehandlungszeit ist in Abhängigkeit der Größe des optischen Materials variabel. Wenn das gewünschte Glasmaterial Dimensionen von etwa 3 cm × 3 cm × 3 cm aufweist, ist eine Wärmebehandlungszeit von etwa drei Stunden für das Glasmaterial ausreichend lang.

Wenn das Reduktionsgas verwendet wird, wird die Reduktion des Gehalts an OH-Gruppen auf wirksame Weise gefördert. Die Wärmebehandlung beansprucht jedoch einen langen Zeitraum und so kann ein geringer Gehalt an Sauerstoff in dem Glas die Erzeugung von Fehlstellen in dem entstehenden Glas verursachen. Aus diesem Grund ist die Wärmebehandlungszeit bei Verwendung des Reduktionsgases vorzugsweise auf 32 Stunden oder weniger begrenzt.

Die Wärmebehandlungstemperatur beträgt vorzugsweise 1100°C bis 1450°C. Wenn die Wärmebehandlungstemperatur weniger als 1100°C beträgt, ist die Wirkung bei der Vermeidung der Erzeugung von Fehlstellen auf den Rußoberflächen durch Verdichtung des Rußes unzureichend. Wenn die Wärmebehandlungstemperatur über 1450°C liegt, wird der akkumulierte poröse Siliziumdioxid-Vorformkörper bei Durchführen der Behandlung während eines langen Zeitraums transparent. Wenn die vorstehend erwähnte Wärmebehandlung bei einer Temperatur unterhalb von 1300°C durchgeführt wird, ist die Wirkung der Entfernung der OH-Gruppen nicht immer zufriedenstellend. Indem die Wärmebehandlung in einer gemischten Gasatmosphäre von CO/N₂ während eines langen Zeitraums durchgeführt wird, wobei das Verhältnis von CO-Gas erhöht ist, können die Fehlstrukturen in dem Ruß üblicherweise entspannt werden, während der Gehalt der OH-Gruppen gesteuert wird. Danach kann durch Ausüben des Wärmebehandlungsschrittes (3) bei einer Temperatur von 1450 bis 1600°C ein transparentes Siliziumdioxidglas erhalten werden, in dem die Menge der Fehlstellen konstant gehalten wird. Beispielsweise werden die durch Bestrahlung mit ultravioletten Strahlen erzeugten Fehlstellen innerhalb eines kurzen Zeitraums gesättigt und danach tritt selbst bei Ausüben von kontinuierlicher Bestrahlung mit ultravioletten Strahlen auf das Glas keine Reduktion der Durchlässigkeit gegenüber ultravioletten Strahlen mehr auf.

Insbesondere in Schritt (2) wird die Wärmebehandlung in einen Temperaturbereich durchgeführt, in dem der poröse Siliziumdioxid-Vorformkörper nicht transparent gemacht werden kann, nämlich in dem Bereich von 1200°C bis 1350°C, vorzugsweise von 1250°C bis 1350°C während eines Zeitraums von 16 Stunden oder mehr, aber nicht mehr als 216 Stunden, vorzugsweise 24 Stunden oder mehr, aber nicht mehr als 144 Stunden bei einer Höchsttemperatur. Zur Entfernung der instabilen vorläufigen Fehlstellen, die auf den Oberflächen und im Inneren des Rußes erzeugt werden, und zur gleichmäßigen Vermeidung der Erzeugung von Fehlstellen im Inneren des Glases mit hoher Effizienz wird der Wärmebehandlungsschritt (2) weiter bevorzugt, 32 Stunden lang oder mehr, aber nicht mehr als 144 Stunden fortgeführt. Wenn der Zeitraum für den Wärmebehandlungsschritt (2) mehr als 216 Stunden beträgt, kann der poröse Siliziumdioxid-Vorformkörper transparent werden. Selbst wenn der Zeitraum für den Wärmebehandlungsschritt (2) mehr als 144 Stunden beträgt, kann der Wärmebehandlungseffekt gesättigt sein, während der Wärmebehandlungseffekt in Abhängigkeit der Kombination von Wärmebehandlungszeit und Aufheizrate (Temperatursteigerungsgeschwindigkeit) variabel sein kann.

Als Wärmebehandlungsatmosphäre für Schritt (2) kann Stickstoffgas, Heliumgas oder eine Mischung von Stickstoff oder Helium mit einem weiteren inerten Gas verwendet werden. Durch Einsatz eines Reduktionsgases verursacht eine lang andauernde Wärmebehandlung Fehlstellen in dem entstehenden Glas, obwohl eine Reduktion des OH-Gruppengehalts mit erhöhter Effizienz erwartet wird, und so wird der Zeitraum der Wärmebehandlung in der reduzierenden Gasatmosphäre vorzugsweise auf 32 Stunden oder weniger innerhalb des vorstehend erwähnten Behandlungszeitraums eingeschränkt.

In dem Wärmebehandlungsschritt liegt die Aufheizrate auf die vorstehend erwähnte Wärmebehandlungstemperatur vorzugsweise in dem Bereich von Raumtemperatur bis 500°C bei 100°C/h oder mehr, aber nicht mehr als 1500°C/h, insbesondere bevorzugt bei 100°C/h oder mehr, aber nicht mehr als 1000°C/h, weiter bevorzugt bei 100°C/h oder mehr, aber nicht mehr als 500°C/h; im Bereich von 500°C bis 1000°C bei 50°C/h oder mehr, aber nicht mehr als 1000°C/h, insbesondere bevorzugt bei 50°C/h oder mehr, aber nicht mehr als 500°C/h, weiter bevorzugt bei 50°C/h oder mehr, aber nicht mehr als 200°C/h; im Bereich von 1000°C bis 1200°C bei 5°C/h oder mehr, aber nicht mehr als 200°C/h, insbesondere bevorzugt bei 5°C/h oder mehr, aber nicht mehr als 100°C/h, weiter bevorzugt bei 5°C/h oder mehr, aber nicht mehr als 50°C/h; und im Bereich von 1200°C bis 1350°C bei 1°C/h oder mehr, aber nicht mehr als 100°C/h, insbesondere bevorzugt bei 1°C/h oder mehr, aber nicht mehr als 50°C/h, weiter bevorzugt bei 1°C/h oder mehr, aber nicht mehr als 40°C/h. In dem Temperaturerhöhungsschritt im Bereich von 1000°C bis 1350°C, insbesondere von 1200°C bis 1350°C wird der Ruß einer hohen Temperatur ausgesetzt und die Oberflächen des Rußes werden mit hoher Geschwindigkeit gesintert und so ist die allmähliche Erhöhung der Temperatur des Rußes mit der vorstehend erwähnten Aufheizrate vorteil-

haft.

In dem Wärmebehandlungsschritt (2) wird die mittlere Schüttdichte des porösen Siliziumdioxid-Vorformkörpers vorzugsweise auf 1.4 g/cm^3 oder mehr, insbesondere bevorzugt 1.8 g/cm^3 oder mehr, weiter bevorzugt 2.0 g/cm^3 eingestellt und die Dichteverteilung $\Delta\rho$ (Unterschied zwischen der höchsten und geringsten Schüttdichte) des Vorformkörpers in radialer Richtung wird auf 0.4 g/cm^3 oder weniger, insbesondere bevorzugt auf 0.3 g/cm^3 oder weniger, weiter bevorzugt auf 0.2 g/cm^3 oder weniger eingestellt.

In dem Schritt zur Bildung des transparenten Glases (3), der nach Schritt (2) folgt, wird der poröse Siliziumdioxid-Vorformkörper nach Behandlung mit dem Wärmebehandlungsschritt (2) auf eine Temperatur zur Bildung des transparenten Glases in dem Bereich von 1450°C bis 1550°C aufgeheizt, wobei die Aufheizrate im Temperaturbereich von 1000°C oder mehr bevorzugt auf 150°C/h oder weniger, insbesondere bevorzugt 120°C/h oder weniger, weiter bevorzugt 100°C/h oder weniger gesteuert wird.

In dem entstehenden synthetischen Siliziumdioxidglas ist ΔT_F 50°C oder weniger und der Gehalt der OH-Gruppen, die lediglich durch gegenseitige Kondensation der in dem Ruß verknüpften OH-Gruppen dehydratisiert wurden, beträgt 1 bis 40 ppm und die Durchlässigkeit gegenüber ultravioletten Strahlen mit einer Wellenlänge von 157 nm über eine optische Wegstrecke mit einer Länge von 10 mm beträgt 60% oder mehr. Das mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte synthetische Siliziumdioxidglas zeigt nämlich die vorstehend erwähnten herausragenden Eigenschaften. In dem synthetischen Siliziumdioxidglas der Erfindung beträgt die Reduktion der Durchlässigkeit gegenüber ultravioletten Strahlen mit einer Wellenlänge von 157 nm aufgrund einer Bestrahlung mit F_2 -Excimerlaserstrahlen bei 1×10^6 Impulsen weniger als 1%; der Unterschied des Brechungsindex vor und nach der Bestrahlung, der ein Gradmesser der Glas-kompaktierung ist, beträgt 1×10^{-6} oder weniger; und die Änderung der Doppelbrechung vor und nach der Bestrahlung beträgt 1 nm/cm oder weniger. Der Ausdruck "Kompaktierung", der für das Siliziumdioxidglas verwendet wird, bezieht sich auf die Änderung des Brechungsindex und die Änderung der Ebene aufgrund eines dichteerhöhenden Phänomens des Glases unter Einfluß des ultravioletten Excimerstrahls.

Wenn das Siliziumdioxidglas Chlor (Cl) enthält, dient das entstehende SiCl als Vorläufer für Fehlstellen und es werden E' -Zentren erzeugt. Da SiCl eine Absorption in einem Wellenlängenbereich von 157 nm besitzt, sollte auch der Gehalt an Chlor in dem Siliziumdioxidglas vorzugsweise auf weniger als 1 ppm, insbesondere bevorzugt auf im wesentlichen Null eingeschränkt werden. Da die Metallverunreinigungen direkt eine Absorption des entstehenden Glases gegenüber ultravioletten Strahlen verursachen und die Erzeugung von Strukturfehlstellen wie E' -Zentren fördert, enthält das Glas vorzugsweise im wesentlichen keine Metallverunreinigungen. In der Praxis ist der Gesamtgehalt der Metallverunreinigungen vorzugsweise auf 50 ppb oder weniger und der Gehalt jeder einzelnen Metallverunreinigung auf 10 ppb oder weniger eingeschränkt.

Das entstehende erfindungsgemäße synthetische Siliziumdioxidglas ist gekennzeichnet durch herausragende Durchlässigkeit gegenüber Vakuum-UV-Strahlen und durch Beständigkeit der Durchlässigkeit, die gemäß dem Stand der Technik nicht erhalten werden konnte, sowie durch eine hohe Stabilität bei der Wärmebehandlung, eine hohe Beständigkeit gegenüber Bestrahlung mit Strahlen wie γ -Strahlen und durch eine hohe Gleichmäßigkeit.

In bezug auf die Gleichmäßigkeit des Siliziumdioxidglases wird die gleichmäßige Brechungsindexverteilung, bei der kein Unterschied zwischen dem äußeren Bereich und dem inneren Bereich des Glases besteht, durch allmähliches Erhitzen des Rußes auf die Wärmebehandlungstemperatur während eines ausreichend langen Zeitraums erhalten. Das synthetische Siliziumdioxidglas gemäß der Erfindung zeigt auch eine hohe Gleichmäßigkeit, dargestellt durch einen geringen differentiellen Brechungsindex Δn von 2×10^{-6} oder weniger, bestimmt in einem kreisförmigen Bereich mit einem Durchmesser ϕ von 200 mm.

Das Siliziumdioxidglas der Erfindung besitzt auch eine hohe Viskosität, ähnlich der eines geschmolzenen Siliziumdioxidglases und ist so verwendbar für viele Einsatzgebiete wie beispielsweise Strukturmaterialien zur Herstellung von Halbleitern, zusätzlich zur Verwendung als optisches Material.

BEISPIELE

Die Erfindung wird ferner durch die folgenden Beispiele erläutert, die lediglich repräsentativ sind und dem Umfang der Erfindung in keiner Weise einschränken.

Beispiel 1

Gereinigtes Siliziumtetrachlorid wurde einer Flammenhydrolyse unterzogen und der entstehende Ruß wurde zur Bereitstellung eines porösen Siliziumdioxid-Vorformkörpers mit einem Durchmesser von 400 mm und einer Länge von 1000 mm akkumuliert. Der poröse Siliziumdioxid-Vorformkörper wurde einer Wärmebehandlung bei einer Temperatur von 1300°C in einer Stickstoff-Gasatmosphäre unterzogen. Diese wurde durchgeführt in einem elektrischen Ofen mit gleichförmiger Heizung, ausgestattet mit einem Ofenkernrohr. Die Kernrohrtemperatur wurde in einem Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 500°C mit einer Heizgeschwindigkeit von 500°C/h , im Temperaturbereich von 500°C bis 1000°C mit einer Heizgeschwindigkeit von 100°C/h , im Temperaturbereich von 1000°C bis 1200°C mit einer Heizgeschwindigkeit von 10°C/h und im Temperaturbereich von 1200°C bis 1300°C mit einer Heizgeschwindigkeit von 5°C/h erhöht und bei der Temperatur der Wärmebehandlung von 1300°C während eines Zeitraums von 32 Stunden gehalten. Der wärmebehandelte poröse Siliziumdioxid-Vorformkörper besaß eine mittlere Schüttdichte von 2.10 g/cm^3 .

Der wärmebehandelte poröse Siliziumdioxid-Vorformkörper wurde in ein Ofenkernrohr gegeben, mit dem ein elektrischer Ofen vom Zonenheiztyp ausgestattet war und auf eine Temperatur von 1500°C mit einer Heizgeschwindigkeit von 100°C/h in einer Helium-Gasatmosphäre erhitzt, um den porösen Siliziumdioxid-Vorformkörper in ein transparentes Siliziumdioxidglas überzuführen.

Eine aus dem entstandenen Siliziumdioxidglas entnommene Probe wurde in wäßriger 38%iger Ameisensäure gelöst und einer quantitativen Analyse auf Chlor unterzogen. Es wurde bestätigt, daß der Chlorgehalt des Siliziumdioxidglases

gleichsbeispiele 5 bis 7 für ArF-Excimerlaserstrahlen mit einer Wellenlänge von 193 nm und die Bestrahlungszeit mit den Strahlen des Excimerlasers (Sekunden).

Beispiele 9 bis 11, Vergleichsbeispiele 5 bis 7 und die Fig. 1 und 2 zeigen, daß bei Steuerung des OH-Gruppengehalts auf 1 bis 70 ppm in dem synthetischen Siliziumdioxidglas der Erfindung eine Reduktion der Durchlässigkeit gegenüber ultravioletten Strahlen in dem Glas aufgrund der Bestrahlung mit den ultravioletten Strahlen durch dieses hindurch auftritt, bis eine bestimmte Dosis der ultravioletten Strahlen auf das Glas ausgeübt wurde und danach im wesentlichen keine Reduktion der Durchlässigkeit mehr auftritt, selbst wenn das Glas weiter mit den ultravioletten Strahlen bestrahlt wird, wogegen in dem Siliziumdioxidglas der Vergleichsbeispiele die Reduktion der Durchlässigkeit kontinuierlich im Verlauf der Bestrahlungszeit auftritt. So kann nach Bestrahlung des Siliziumdioxidglases der vorliegenden Erfindung mit einer bestimmten Dosis von ultravioletten Strahlen eine hohe Beständigkeit gegenüber ultravioletten Strahlen und konstante Durchlässigkeit gegenüber ultravioletten Strahlen festgestellt werden.

Wie vorstehend genau beschrieben wurde, kann das synthetische Siliziumdioxidglas der Erfindung hergestellt werden durch das Verfahren der Erfindung, wobei der mit dem Rußverfahren erzeugte Ruß in einer N₂-Gasatmosphäre oder einer reduzierenden Gasatmosphäre bei derartigen Bedingungen während eines langen Zeitraums wärmebehandelt wird, daß lediglich die in dem Ruß enthaltenen assoziierten OH-Gruppen miteinander kondensieren, bevor der Ruß in ein transparentes Glas übergeführt wird. In dem entstandenen Siliziumdioxidglas ist die fiktive Temperaturverteilung gering, die instabilen vorläufigen Defekte werden entfernt und die Erzeugung von Defekten in dem Ruß wird verhindert. Das entstandene Siliziumdioxidglas der Erfindung besitzt ein OH-Gruppengehalt von 1 bis 70 ppm, einen Chlorgehalt von weniger als 1 ppm, einen gesamten Gehalt an metallischen Verunreinigungen einschließlich Alkalimetallen, Erdalkalimetallen, Übergangsmetallen und anderen von 50 ppb oder weniger und einen Gehalt jeder einzelnen metallischen Verunreinigung von weniger als 10 ppb. Selbst nach kontinuierlicher Bestrahlung mit ultravioletten Strahlen einer Wellenlänge von 160 bis 300 nm zeigt das entstandene Siliziumdioxidglas der Erfindung eine Durchlässigkeit von 40% oder mehr gegenüber ultravioletten Strahlen mit einer Wellenlänge von 172 bis 200 nm und eine hohe Durchlässigkeit von 60% oder mehr gegenüber ultravioletten Strahlen mit einer Wellenlänge von 157 nm. So ist das synthetische Siliziumdioxidglas mit den vorstehend erwähnten herausragenden Eigenschaften verwendbar für gegenüber ultravioletten Strahlen durchlässige optische Glasmaterialien.

Das erfindungsgemäße synthetische Siliziumdioxidglas ist auch vorteilhaft, da die Strukturänderungen des Glases aufgrund der Wärmebehandlung gering sind, ein Glasmaterial mit hoher Gleichmäßigkeit des Brechungsindex leicht erhalten werden kann und da die Verdichtung des Glases gering ist, ist das Glas der Erfindung geeignet als optisches Glasmaterial für die Lithographie unter Verwendung eines F₂-Lasers. Da der OH-Gruppengehalt gering ist, ist ferner die Beständigkeit des Glases gegenüber Bestrahlung hoch und so ist das erfindungsgemäße Siliziumdioxidglas verwendbar für Fasern für Fenster zur Beobachtung des inneren von atomaren Öfen mit hoher Radioaktivität und für optische Fasern für Übertragungssysteme, die der Radioaktivität ausgesetzt sind.

Das erfindungsgemäße Siliziumdioxidglas zeigt ferner eine hohe Viskosität bei einer hohen Temperatur und ist so verwendbar als hochreines Material für die Herstellung von Halbleitern.

Ferner zeigt das erfindungsgemäße Siliziumdioxidglas eine hohe Dimensionsstabilität in einem Heizzyklus und ist so verwendbar als substratbildendes Material für einen Polysilizium-TFT. Weiter besitzt das erfindungsgemäße Siliziumdioxidglas eine sehr geringe Gasdesorption und hohe Beständigkeit gegenüber Verschlechterung und ist so verwendbar für verschiedene Arten von Rohren und Birnen für Lampen.

Patentansprüche

1. Für ultraviolette Strahlen durchlässiges optisches Glasmaterial, das ein synthetisches Siliziumdioxidglas aufweist, welches aus einer Siliziumverbindung mit hohem Reinheitsgrad durch ein Rußverfahren hergestellt ist, wobei die Siliziumverbindung flammenhydrolysiert wird, der entstehende Ruß zur Bildung eines porösen Siliziumdioxid-Vorformkörpers akkumuliert wird und der poröse Siliziumdioxid-Vorformkörper in ein transparentes Glas durch Erhitzen überführt wird, welches im wesentlichen keine Verunreinigung außer Hydroxylgruppen enthält und einen Unterschied zwischen der höchsten und geringsten fiktiven Temperatur des Glases von 50°C oder weniger besitzt und eine Durchlässigkeit für ultraviolette Strahlen einer Wellenlänge von 157 nm über eine optische Wegstrecke mit einer Länge von 10 mm von 60% oder mehr aufweist.
2. Für ultraviolette Strahlen durchlässiges optisches Glasmaterial nach Anspruch 1, wobei das synthetische Siliziumdioxidglas einen Gehalt an Hydroxylgruppen von 1 bis 70 ppm, einen Chlorgehalt von weniger als 1 ppm und einen gesamten Gehalt an metallischen Verunreinigungen von 50 ppb oder weniger aufweist, wobei der Gehalt der einzelnen metallischen Verunreinigungen jeweils weniger als 10 ppb beträgt.
3. Für ultraviolette Strahlen durchlässiges optisches Glasmaterial nach Anspruch 1 oder 2, wobei das synthetische Siliziumdioxidglas eine Durchlässigkeit für ultraviolette Strahlen mit einer Wellenlänge von 172 bis 200 nm von 40% oder mehr besitzt, selbst nachdem das Glas einer Bestrahlung mit ultravioletten Strahlen einer Wellenlänge von 160 bis 300 nm für eine Stunde ausgesetzt war.
4. Für ultraviolette Strahlen durchlässiges optisches Glasmaterial nach Anspruch 1, wobei das synthetische Siliziumdioxidglas eine hohe Gleichmäßigkeit, dargestellt durch einen differentiellen Brechungsindex Δn von $2 \cdot 10^{-6}$ oder weniger aufweist, der bestimmt wird in einem kreisförmigen Bereich mit einem Durchmesser ϕ von 200 mm.
5. Verfahren zur Herstellung eines für ultraviolette Strahlen durchlässigen optischen Glasmaterials nach Anspruch 1 oder 3, welches aufweist eine erste Wärmebehandlung eines porösen Siliziumdioxid-Vorformkörpers, hergestellt durch das Rußverfahren bei einer Temperatur, bei der der poröse Siliziumdioxid-Vorformkörper nicht transparent wird; und eine zweite Wärmebehandlung des der ersten Wärmebehandlung unterzogenen porösen Siliziumdioxid-Vorformkörpers bei einer Temperatur, die über der der ersten Wärmebehandlungstemperatur liegt und das Transparentwerden des der ersten Wärmebehandlung unterzogenen porösen Siliziumdioxid-Vorformkörpers verursacht.
6. Verfahren zur Herstellung eines für ultraviolette Strahlen durchlässigen optischen Glasmaterials nach Anspruch

5, wobei der erste Wärmebehandlungsschritt des porösen Siliziumdioxid-Vorformkörpers bei einer Temperatur von 1100 bis 1450°C drei Stunden oder länger durchgeführt wird.

7. Verfahren zur Herstellung eines für ultraviolette Strahlen durchlässigen optischen Glasmaterials nach Anspruch 5 oder 6, wobei der erste und zweite Wärmebehandlungsschritt in einer Stickstoffgasatmosphäre durchgeführt wird.

8. Verfahren zur Herstellung eines für ultraviolette Strahlen durchlässigen optischen Glasmaterials nach Anspruch 5 oder 6, wobei der erste und zweite Wärmebehandlungsschritt in einer wasserstoffgashaltigen Atmosphäre durchgeführt wird.

9. Verfahren zur Herstellung eines für ultraviolette Strahlen durchlässigen optischen Glasmaterials nach Anspruch 5 oder 6, wobei der erste und zweite Wärmebehandlungsschritt in einer kohlenmonoxidgashaltigen Atmosphäre durchgeführt wird.

10. Verfahren zur Herstellung eines für ultraviolette Strahlen durchlässigen optischen Glasmaterials nach Anspruch 5, wobei der erste Wärmebehandlungsschritt bei einer Temperatur von 1200 bis 1350°C durchgeführt wird und vor dem ersten Wärmebehandlungsschritt der poröse Siliziumdioxid-Vorformkörper von Raumtemperatur auf 500°C mit einer Heizgeschwindigkeit von 100 bis 1500°C/h; von 500 bis 1000°C mit einer Heizgeschwindigkeit von 50 bis 1000°C/h; von 1000 bis 1200°C mit einer Heizgeschwindigkeit von 5 bis 200°C/h; und von 1200 bis 1350°C mit einer Heizgeschwindigkeit von 1 bis 100°C/h aufgeheizt wird.

11. Verfahren zur Herstellung eines für ultraviolette Strahlen durchlässigen optischen Glasmaterials nach Anspruch 5, wobei in dem ersten Wärmebehandlungsschritt die erste Wärmebehandlungstemperatur auf dem höchsten Niveau 16 Stunden lang oder mehr, aber nicht mehr als 216 Stunden beibehalten wird.

12. Verfahren zur Herstellung eines für ultraviolette Strahlen durchlässigen optischen Glasmaterials nach Anspruch 5, wobei der poröse Siliziumdioxid-Vorformkörper, der in dem ersten Wärmebehandlungsschritt erhitzt wurde, eine mittlere Schüttdichte von 1,40 g/cm³ oder mehr, aber nicht mehr als 2,20 g/cm³ besitzt.

13. Verfahren zur Herstellung eines für ultraviolette Strahlen durchlässigen optischen Glasmaterials nach Anspruch 5, wobei der erste Wärmebehandlungsschritt in einer nicht verdünnten oder mit wenigstens einem Inertgas außer Heliumgas verdünnten, stickstoffgashaltigen Heliumgas-Atmosphäre durchgeführt wird.

14. Verfahren zur Herstellung eines für ultraviolette Strahlen durchlässigen optischen Glasmaterials nach Anspruch 5, wobei der erste Wärmebehandlungsschritt in einer nicht verdünnten oder mit wenigstens einem Inertgas außer Stickstoffgas verdünnten Stickstoffgasatmosphäre durchgeführt wird.

15. Verfahren zur Herstellung eines für ultraviolette Strahlen durchlässigen optischen Glasmaterials nach Anspruch 5, wobei der poröse Siliziumdioxid-Vorformkörper, der in dem ersten Wärmebehandlungsschritt erhitzt wurde, allmählich in eine Heizzone mit einer Temperatur von 1450°C oder mehr, aber nicht mehr als 1550°C durch eine Einsetzzone mit einer Einsetzgeschwindigkeit eingesetzt wird, bei der der poröse Siliziumdioxid-Vorformkörper allmählich mit einer Heizgeschwindigkeit von 10°C/h oder mehr, aber nicht mehr als 150°C/h erhitzt wird.

16. Für ultraviolette Strahlen durchlässiges optisches Glasmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 4, verwendet zur Bestrahlung des optischen Glasmaterials mit ultravioletten Strahlen einer Wellenlänge von 157 bis 300 nm.

17. Für ultraviolette Strahlen durchlässiges optisches Glasmaterial nach Anspruch 16, wobei die ultravioletten Strahlen aus einer Emissionsquelle ausgewählt aus einem F₂-Excimerlaser, einem ArF-Excimerlaser, KrF-Excimerlaser, Xe₂-Excimerlaser, einer Xe-Lampe, einer D₂-Lampe, einer Hg-Niederdrucklampe und einer KrCl-Excimerlampe, ausgesendet werden.

18. Für ultraviolette Strahlen durchlässiges optisches Glasmaterial nach Anspruch 17, ausgewählt aus Rohr- und Glühkörpermaterialien für Excimerlampen, Metallhalogenidlampen, Quecksilberlampen, Quecksilberlampen mit kurzem Lichtbogen, D₂-Lampen, H₂-Lampen und Xenonlampen; TFT-Substratmaterialien für polykristallines Silizium; Glasmaterialien für strahlungsresistente optische Fasern; Fotomaskierungsmaterialien; und Substratmaterialien für Reflexionsspiegel für weiche Röntgenstrahlen.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen
